


WO9117204		Biblio	Desc	Claims	Page 1	Drawing
						
POLYVINYLIDENE FLUORIDE MEMBRANE						
Patent Number: WO9117204						
Publication date: 1991-11-14						
Inventor(s): BECK THOMAS WILLIAM (AU); LEE MATTHEW BRIAN (AU); GRANT RICHARD DAVID (AU); STREETON ROBERT JOHN WILLIAM (AU)						
Applicant(s):: MEMTEC LTD (AU)						
Requested Patent: <input type="checkbox"/> WO9117204						
Application Number: WO1991AU00198 19910509						
Priority Number (s): AU1990PK00036 19900509						
IPC Classification: B01D67/00 ; B01D71/34 ; C08J9/28						
EC Classification: <u>B01D67/00F10</u> , <u>B01D67/00H10D</u> , <u>B01D69/08</u> , <u>B01D71/34</u> , <u>C08J9/28</u> , <u>B01D69/02</u>						
Equivalents: CA2082511, DE69122754D, DE69122754T, DE69130879D, DE69130879T, <input type="checkbox"/> EP0527913 (WO9117204), <u>A4</u> , <u>B1</u> , <u>B2</u> , ES2093705T, ES2129245T						
Abstract						
<p>A method of making a porous polymeric material by heating a mixture comprising polyvinylidene fluoride and a solvent system initially comprising a first component that is a latent solvent for polyvinylidene fluoride and a second component that is a non-solvent for polyvinylidene fluoride wherein, at elevated temperature, polyvinylidene fluoride dissolves in the solvent system to provide an optically clear solution. The solution is then rapidly cooled so that non-equilibrium liquid-liquid phase separation takes place to form a continuous polymer rich phase and a continuous polymer lean phase with the two phases being intermingled in the form of a bicontinuous matrix of large interfacial area, and cooling is continued until the polymer rich phase solidifies. The polymer lean phase is removed from the solid polymeric material. A porous material so prepared is characterised by a lacey or filamentous structure consisting of a plurality of polymer strands (1) connected together at a number of locations (2) spaced apart along each strand.</p>						
Data supplied from the esp@cenet database - I2						

BEST AVAILABLE COPY

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 5868-027
SERIAL NUMBER: To be assigned
REFERENCE: AE

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公表

⑯ 公表特許公報(A)

平5-506883

⑰ 公表 平成5年(1993)10月7日

⑱ Int. Cl.¹

識別記号

庁内整理番号

審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

C 08 J 9/28
B 01 D 69/08
71/34

1 0 1

7148-4F
8822-4D
8822-4D※

予備審査請求 有

(全 10 頁)

⑲ 発明の名称 ポリビニリデンフルオライド膜

⑳ 特 願 平3-509683

㉑ 出 願 平3(1991)5月9日

㉒ 翻訳文提出日 平4(1992)11月9日

㉓ 国際出願 PCT/AU91/00198

㉔ 国際公開番号 WO91/17204

㉕ 国際公開日 平3(1991)11月14日

優先権主張 ㉖ 1990年5月9日 ㉗ オーストラリア(AU) ㉘ PK0036

㉙ 発 明 者 ベック、トマス・ウィリアム

オーストラリア 2154 ニュー・サウス・ウェールズ、グレンヘイ
ブ、フィンリー・ブレイス 6番

㉚ 出 願 人 メムテック・リミテッド

オーストラリア 2756 ニュー・サウス・ウェールズ、サウス・ウ
インザー、ワン・メムテック・パークウェイ (番地の表示なし)

㉛ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

㉜ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES(広域
特許), FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, LU(広域特許), NL(広
域特許), SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. (a) ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ならびにポリビニリデンフルオライドの溶媒系である第1成分およびポリビニリデンフルオライドの非溶媒である第2成分を初めに含んでなる溶媒系を含んでなる混合物を加熱し、ここで高温でポリビニリデンフルオライドは溶媒系に溶解して光学的に均質な溶液を与え、

(b) 溶液を急速に冷却し、非平衡状態に凝縮を生じさせ、連続的なポリマーの豊富な相および連続的なポリマーの乏しい相を形成し、これら2つの相は大きな界面領域の二連続マトリックスを形成するように混ぜ合わさり、

(c) ポリマーの豊富な相が図形化するまで冷却を続け、

(d) 図形ポリマー材料から、溶媒系を除去する

ことを含んでなる多孔質ポリマー材料の製造法。

2. 混合物が、さらに酸化防止剤を含む請求の範囲第1項記載の方法。

3. 混合物を約1〜20時間にわたって加熱する請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 化学反応が溶媒系内で生じて、PVdFのための溶媒系を集合的に形成する生成物の混合物を形成するか、あるいは該混合物の少なくとも1つの成分がPVdFのための溶媒系である請求の範囲第1〜3項のいずれかに記載の方法。

5. 溶液を中空繊維膜に形成するために使用される押出ヘッドに溶液を導入し、図形膜溶液、中空繊維膜の外表面に導入される溶媒液、および該膜溶液の周囲に導入される冷却液と同軸的に押し出す請求の範囲第1〜4項のいずれかに記載の方法。

6. 膜液は、溶媒系を形成する溶媒液と非溶媒液の混合物を含んでなり、膜表面での孔の出現頻度および孔径を予め決めるように溶媒液と非溶媒液の比を選択する請求の範囲第5項に記載の方法。

7. 膜液体として動くガスまたは蒸気以外の空気、ガスまたは蒸気を押出中に供給する請求の範囲第5項または第6項に記載の方法。

8. 冷却工程時に繊維に軸方向に応力をかけて5〜100の比で伸張し、これにより膜孔を長くする請求の範囲第5〜7項のいずれかに記載の方法。

9. 溶媒系の第1成分がグリセロールエステルである請求の範囲第1〜8項のいずれかに記載の方法。

10. 第1成分が、グリセロールトリアセート、グリセロールトリプロピオネート、グリセロールトリブチレートおよび部分エステル化グリセロールからなる群から選択された請求の範囲第9項記載の方法。

11. 溶媒系の第2成分が、水素結合できる、高沸点の極性化合物である請求の範囲第1〜10項のいずれかに記載の方法。

12. 第2成分が、高級アルコール、グリコールまたはポリオールである請求の範囲第11項記載の方法。

13. 第2成分が、グリセロール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールからなる群から選択された請求の範囲第12項記載の方法。

14. 混合物が、ポリビニリデンフルオライド、グリセロールトリアセート、ジエチレングリコールおよび酸化防止剤を含んでなる請求の範囲第1項記載の方法。

15. それぞれのストランドに対して間隔を置いた複数の位置で一体に接続された複数のポリマー・ストランドからなるレース状またはフィラメント構造を有することを特徴とする多孔質PVdF材料。

16. 接続部の寸法が、接続点でのストランドの断面よりもわずかにのみ大きい請求の範囲第15項記載の多孔質材料。

17. それぞれのストランドの長さがストランドの直径の5〜50倍である請求の範囲第15項または第16項記載の多孔質材料。

18. 少なくとも幾つかのストランドの断面形状は円形状である請求の範囲第15〜17項のいずれかに記載の多孔質材料。

19. 少なくとも幾つかのストランドの断面形状は楕円である請求の範囲第1

5～17項のいずれかに記載の多孔質材料。

20. 横円の長軸が、横円の短軸の5倍までである請求の範囲第17項記載の多孔質材料。

21. 少なくとも幾つかのストランドが軸方向に配向しており、相互接線軸方向ストランドがほぼ幅広の形状を有する空隙を規定する請求の範囲第15～18項のいずれかに記載の多孔質材料。

22. 構造が、レース状構造によって包囲された、8～20 μm の複数の胞を有する請求の範囲第15～19項のいずれかに記載の多孔質材料。

23. 中空繊維の形態である請求の範囲第15～20項のいずれかに記載の多孔質材料。

24. 請求の範囲第1項記載の方法によって製造されたポリビニリデンフルオライド(PVDF)材料。

産業上の利用分野

本発明は、多孔質ポリマー膜に関し、さらに詳しくはポリビニリデンフルオライドから調製されたそのような膜に関する。

ポリビニリデンフルオライドは、式： $(\text{C}_2\text{H}_3\text{F})_n$ で示されるよく知られたポリマーである。これには、強度および耐酸化性の利益がある。

背景技術

ポリマー膜は、溶媒中のポリマーの分子的に均一な真溶液の形成で始まる。相転によって調整することができる。次いで、溶液を、2つの存在する液相の不均一な不安定な混合物に転化した後、液相の1つがゲルを形成する。転相は、溶媒蒸発、非溶媒沈殿および熱的沈殿によって行える。

多孔質系を形成する最も迅速な方法は、2成分混合物の熱的沈殿であり、高温でポリマーを溶解するが低温では溶解しない溶媒に熱可逆性ポリマーを溶解することによって溶液を形成する。そのような溶液は、ポリマー用の潜溶媒と呼ばれることが頻りにある。溶液は冷却され、冷却速度に依存する特定の温度で相分離が生じ、凝状ポリマーが溶媒から分離する。

全ての実用的な熱的沈殿法は、スモルグズら(Smolgers et al)によるコロイド(Kolloid) Z. u. Z. ポリマー (Polymer), 43, 14-20 (1971)においてレビューされているこの一般的方法に従う。この論文は、ポリマー溶液のスピノーダル分解とバイノーダル分解とを区別している。

液-液相分離の平衡状態は、ポリマー/溶媒系のバイノーダル曲線によって規定される。バイノーダル分解が生じるために、ポリマーの溶媒溶液を非常にゆっくりした速度で冷却し、相分離が生じ凝状ポリマーが溶媒から分離する温度よりも低い温度にする。

ポリマー中の溶媒および溶媒中のポリマーにいくらかの溶解性があるので相が純粋な溶媒および純粋なポリマーでないことが通常であり、ポリマーの豊富な相

およびポリマーの乏しい相が存在する。説明のために、ポリマーの豊富な相はポリマー相と呼び、ポリマーの乏しい相は溶媒相と呼ぶ。

冷却速度がかなり速い場合に、相分離が生じる温度は、バイノーダルの場合よりも一般に低く、得られた相分離はスピノーダル分解と呼ばれる。

アメリカ合衆国特許第4,247,498号明細書に開示されている方法によれば、ポリマーと溶媒との濃度比は、相分離が、凝結ポリマー相中に形成する溶媒の微細滴を生じさせるようなものである。これら微細滴は膜のセルを形成する。冷却が速くと、ポリマーは溶媒滴のまわりで凝結する。

温度を低くすると、これら溶解性は低下し、さらに溶媒滴がポリマーマトリックスの中に現れてくる。ポリマーからの溶媒のシネシスが収縮およびクラッキングを生じさせ、従って、セル間の孔または相互接続を形成する。さらに冷却すると、ポリマーをセツトさせる。最後に、溶媒を溶媒から除去する。

多孔質膜形成の既知の熱的沈殿法は、固形化ポリマーが溶媒から分離できるように冷却によって溶媒から凝状ポリマーが分離することに依存している。溶媒をポリマーから除去する場合に溶媒が液体または固体であるかは、操作を行う温度および溶媒の凝固点に依存している。

真の溶液には、溶媒および溶質が互に存在することが必要とされる。溶媒は連続相を形成し、溶質は、溶質-溶媒相互作用がない状態で溶媒に均一に分散される。そのような状態は、ポリマー溶液においてはほとんど知られていない。長いポリマー鎖は、接触する他のポリマー鎖と一時的相互作用または結合を形成する傾向にある。ポリマー溶液は均一な真溶液であることがあるが、真溶液と混合物との間にある。

多くの場合に、どれが溶媒でありどれが溶質であるかを述べることも困難である。いずれかの相が他の相に明白に含まれていない状態で光学的に清澄であれば、ポリマーと溶媒の混合物を溶液と呼ぶことは許容されている。光学的に清澄であることによって、当業者は、大きなポリマー鎖の存在に原因してポリマー溶液に既知の光散乱があることを理解できる。次いで、光学的に検知可能な分離が存在

する露点として知られている点で、相分離が生じる。ポリマーを溶質と呼び、ポリマーと混合され均一溶液を形成する物質を溶媒と呼ぶことも許容されている。

転相膜を電子顕微鏡によって調べた場合に観察されることを説明できる顕微鏡のモルホロジーにおける幾つかの特徴が存在する。モルホロジー的特性は、対称性、均一性および等方向性という用語を用いて説明しよい。

対称性は、構造の一半が他半分の鏡像であることを意味する。膜がそのまわりに対称的であるデバイスは、膜の2つの表面の間の平面または表面ハーフウェイである。膜科学において、この用語は均一を意味するように不正確に使用されることが頻りにある。均一とは、膜が均一な構造を有することを単に意味する。化学において、「均一」という用語は、物質を説明する場合に、均一な構造または組成を有することを意味する。

等方向性は、膜が全ての方向において等しい性質を有することを意味する。等方向性は、全ての方向に等しい成長を有する傾向を意味する場合に使用される生物学から由来する。

これら用語の反対語、即ち、不変性、不均一性および異方向性を使用されることが頻りにある。異方向性は、不変性または不均一性を意味するように不正確に理解されていることが頻りにある。最近、異方向性は、モルホロジーの性質よりも、モルホロジーがどのように進展するかを説明する。

膜科学において、前記用語の意味は技術的発展によって細かく区別されている。ほぼ1960年よりも以前において、転相膜は等方向性であるかまたはわずかにのみ異方向性であった。このころに、より不均一である膜が開発された。

膜の1つの面からの他方面へのベクトルをとると、スキニングおよび異方向性として膜科学において知られている重要である2つの種類の異方向性がある。

スキニングは不変性の顕微鏡として使用され、膜の1つの面でかなり薄い層を有し、膜の強りにわたってかなり厚い多孔質構造を有する膜をいう。転相によって形成された最初のスキニング膜は、転相の溶媒蒸発成膜法を開示したアメリカ合衆国特許第3,133,132号明細書に記載されている。

特表平5-506883 (3)

多孔質膜の1つの領域が他の領域にどのように関連するかについて説明するために使用される用語に加えて、孔それ自体の形状を説明するのに使用される特殊な用語がある。

膜内に見られる孔、セル、腔、他の空間形状という場合に、膜科学者は膜造の用語を使用する。構造は、柱状、スポンジ状、膜状またはレース状であると記載される。空隙は、セル、または相互接続孔を有するセルとして記載されてよく、より大きなキャビティ (穴) がマクロポイドと記載されてよい。

電子顕微鏡で見た場合に、粒状構造は、塊状したかのように一体に融合した外観を有するほぼ球状のポリマーボールによって特徴付けられる。空孔率および強度の両方が他の領域の構造よりも低いので、粒状構造は、膜科学において一般に好ましくない。

スポンジ状構造は、ほぼシリンダー状の管または孔によって接続されたほぼ球状のセルによって特徴付けられる。そのような構造は、アメリカ合衆国特許第4,519,909号に開示されている。

膜状構造は、膜状外観によって特徴付けられる。

また、レース状構造の物質を形成するポリマー材料は、多相性膜ポリマーと記載することができ、それぞれの接続点は、ストランドの断面よりわずかにのみ大きい寸法を有する。ストランドは、最大断面よりも実質的に大きい長さを有し、ストランドの断面形状は、ストランドの長さ方向に沿っておよびストランド毎に変化する。ストランドの断面形状は、丸形状または斜形、円形状または楕円状と記載できる。ストランドは膜または箔を有してよく、あるいは複数の連続したフィラメントのような外観を有することもある。

前記構造の全ては、ポリマーおよびキャビティの混合多孔質ネットワークにおいて、ポリマーの全ての部分がポリマーの全ての他の部分に接続しており、全てのキャビティが全ての他のキャビティに接続している非中空状態において二連続的である。

前記構造と同様に、粒状、スポンジ状およびレース状構造において、前記のキャ

ビティよりも実質的に大きい寸法を有するキャビティが存在してよく、これらキャビティはマクロポイドという。長い形状を有するマクロポイドはフィンガーポイドと呼ばれ、丸い形状を有するマクロポイドは腔と呼ばれる。

マクロポイドは、乾燥によれば、膜の微孔質構造によって完全に包囲される。

ポリビニリデンフルオライドからできている数々の膜が文献において記載されている。ほとんどのものは、ゲル化または乾燥を生じさせる通常の非溶媒 (または溶媒) 揮発法によって形成されているシート膜である。

例えば、アメリカ合衆国特許第3,642,668号は、支持膜体上に膜をキャストし、直後に非溶媒浴、メタノールに浸漬する場合に、ポリビニリデンフルオライドの溶媒としてジメチルスルホキシド (DMSO) またはジメチルアセトアミド (DMAc) を開示している。

日本特許51-6268号は、ポリビニリデンフルオライド用の溶媒としてシクロヘキサンを使用している。溶媒を加熱し、次いで冷却し、その時間の間に溶媒が最大粘度の領域を通過する。溶媒の粘度が減少した場合に、膜をキャストする。

ヨーロッパ特許第223,709号は、好ましい溶媒としてアセトンとジメチルホルムアミド (DMF) との混合物を開示している。しかし、全ての溶媒の揮発または活性溶媒、具体例を示せば、ケトン、エーテル、例えば、テトラヒドロフランおよび1,4-ジオキサンならびにアミド、例えば、DMF、DMAcおよびDMSOが記載されている。ポリマー溶液を基材上に被覆した直後に、溶媒に浸漬することによって膜が形成される。

アメリカ合衆国特許第4,203,847号に開示されている方法において、平坦なシート膜が、飽和に近い熱アセトン溶液を移動ベルト上にキャストし、次いで溶媒および非溶媒の混合物を含有する形成浴に通過させることによって形成される。これによって、薄いスキン膜が得られる。アメリカ合衆国特許第4,203,848号は、この方法において使用するベルトおよび機械を記載している。アメリカ合衆国特許第3,518,332号は、パラフィンワックスおよび金属塩

の粒子とポリビニリデンフルオライド粒子の混合物をプレスし、架橋することによって形成された平坦シート膜を開示している。

アメリカ合衆国特許第4,810,384号は、ポリビニリデンフルオライドおよびそれと相溶性のある親水性ポリマーを、塩化リチウム、水およびジメチルホルムアミドの混合物に溶解した後、ウェブ上にキャストし、水浴にフィルムを通過させることによって凝固させる方法を記載している。2種のポリマーのブレンドである親水性膜が得られる。

アメリカ合衆国特許第4,399,035号は、ポリビニリデンフルオライド、活性溶媒、例えば、DMAc、N-メチルピロリドンまたはテトラメチルウレア、および少量の界面活性剤または界面活性剤混合物を含んでなるドープを、非溶媒浴、典型的には水またはアルコールにキャストすることによって形成されたポリビニリデンフルオライド膜を開示している。ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールが界面活性剤として使用されており、グリセリン脂肪酸エステルが、適切なものとして明細書に記載されている。

アメリカ合衆国特許第4,666,607号は、熱的ゲル化法を記載している。U字チューブの形態のクエンチチューブ、またはU字チューブ中におけるように移動する繊維を有するタンクの使用が開示されており、好都合にはクエンチチューブまたはタンク中での冷却液に空気ギャップを介して、溶媒が2つの相に分岐する温度以上で、ポリマー、溶媒および非溶媒を含んでなる溶液を押し出すことによってポリビニリデンフルオライドのフィルムまたは中空繊維を製造される。中空繊維の場合に、(ポリマー用の溶媒ではない) 腔形成液が使用される。

押し出された、しかし粒状である繊維にかかるストレスを避けることに強調がおかれ、伸張比 (即ち、形成され冷却された繊維膜の速度と、形成ダイから出てくるポリマー溶液の速度との比) は、典型的には、たった1.33である。

発明の開示

本発明によれば、

(a) ポリビニリデンフルオライド、ならびにポリビニリデンフルオライドの

高溶媒である第1成分およびポリビニリデンフルオライドの非溶媒である第2成分を初めに含んでなる溶媒系を含んでなる混合物を加熱し、ここで高温でポリビニリデンフルオライドは溶媒系に溶解して光学的に均質な溶液を与え、

(b) 溶液を急速に冷却し、非平衡凍結相分離を生じさせ、連続的なポリマーの豊富な相および連続的なポリマーの乏しい相を形成し、これら2つの相は大きな界面領域の二連続的マトリックスの形態で混ざり合っており、

(c) ポリマーの豊富な相が固形化するまで冷却を続け、

(d) 固形ポリマー材料から、ポリマーの乏しい相を除去する

ことを含んでなる多孔質ポリマー材料の製造法が提供される。

凍結浴は、高温でポリマーを溶解するが、低温でポリマーを沈殿させる溶媒である。

好ましくは、凍結浴は、グリセロールエステル、例えば、グリセロールトリアセテート [コダフレックス・トリアセチン (Kodaflex Triacetin, 登録商標)]、グリセロールトリブチレート、グリセロールトリプロピオネートまたは部分的エステル化グリセロールである。

好ましい凍結浴は、グリセロールトリアセテート (GTA) である。

混合物は、酸化防止剤をさらに含有してよい。使用可能な酸化防止剤は、ヒンダードフェノール酸化防止剤からなる群から選択できる。好ましい酸化防止剤は、エタノックス (Ethnox) 330 [(1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼンの登録商標] およびトルナックス TM624 [ビス (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ベンタエリトールジフェニルエーテルの登録商標] またはこれらの混合物である。エタノックス330が特に好ましい。

典型的には、混合物を、溶媒系の蒸気圧によって支配される雰囲気よりも実質的に低い圧力で、約1-20時間加熱する。

非溶媒は、高沸点の、機能的に水素結合化合物、例えば、高級アルコール、グリコールおよびポリオールから選択できる。

特表平5-506883 (4)

溶媒は、グリセロール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールであってよい。

本発明の好ましい形態において、ポリビニルデンフルオリドを、(省略名 digol)によって知られている) ジエチレングリコールとグリセロールトリアセートの混合物に溶解する。

本発明において、ポリマーと溶媒系の組み合わせを用い、これから、急速な冷却時に、2つの液体の二連続的マトリックスが生じるのがみられる。選択したポリマーに対して適正な溶解性を用いることによって、非平衡相一液相分離が生じて、ポリマーの豊富な相およびポリマーの乏しい相の二連続的マトリックスを形成する。これは、従来の技術の熱的沈殿相図において生じる相形成および成長のメカニズムと対照的である。これは、示差走査熱量法(DSC)試験によって実験的に支持され、相形成/結晶化が生じる場合に予想されるであろう相分離時の発熱または吸熱が存在しない。

本発明は、非溶媒相分離ではなくて、温度低下によるポリマーのゲル化(即ち、熱的ゲル化)に依存するという点でほとんどの従来の技術と異なっている。同時に、本発明は、従来の技術で大いに使用されていた活性溶媒(あらゆる温度でポリマーを溶解する溶媒)を使用せず、非溶媒であるかまたは非溶媒系を含有する溶媒系を使用する。

いずれの理論にも結び付けられることを意図するものではないが、化学反応が溶媒系の成分の間で生じるものと考えられる。ガスクロマトグラフィーおよび薄層クロマトグラフィーの両方によって、反応生成物の混合物が形成されて得ることが示されており、反応生成物の混合物が真合的に、または反応混合物の成分が、ポリビニルデンフルオリド用の非溶媒系を形成し得る。

本発明の第2の要旨によれば、それぞれのストランドに附着的な複数の位置で一体に接続された複数のポリマーストランドからなるレース状またはフィラメント状構造を有する多孔質ポリビニルデンフルオリド材料が提供される。典型的には、それぞれの接続点に、ストランドの断面よりもわずかにのみ大き

い寸法を有する。それぞれのストランドの長さは、ストランドの直径の5〜50倍であり、ストランドの断面形状は円形状〜楕円状の種々であってよい。後者の場合に、楕円の長軸は、楕円の短軸の5倍までであってよい。「レース状またはフィラメント状構造」とは、二連続的構造から誘導された3次元円形レースとして視覚できる。

従来の技術の図において、スポンジ状構造は、混和性ギャップを有するいずれかの系から得ることができ、連続気泡構造は収縮およびシネレシスに依存している。しかし、本発明によれば、制御されたセルホロジーのレース状構造が、液一液二連続的相分離がある場合にのみ、得られる。

本発明の好ましい形態において、膜はレース状構造を有する中空繊維膜であり、繊維の軸方向においてストランドの配向があり、ルーメンガスバックウォッシュ法を用いて繊維をきれいにした場合に、空隙の寸法が平均的に増加して、中空中の材料が容易に移動される。空隙は、ほぼ軸方向に長くなった形状を有しており、ガスバックウォッシュが適用された場合に、空隙は軸方向に長くなった形状から、ほぼ四角形の形状に変形し、空隙の最小寸法を大きくする。ガスバックウォッシュは、繊維を伸張させ、空隙の最小寸法を増加する。

ガスバックウォッシュは、中空繊維膜の腔に、圧力的600 kPaで1〜5秒間空気をパルスすることによって適用することが好都合であり、繊維の壁の導熱的減圧を生じさせ、これにより、保持物形物を繊維から移動する。液体の加圧逆流だが、このガスバックウォッシュの前にあってよい。

本発明の好ましい形態において、4つの同心円状通路を有する4重円形押出ヘッドを用いた中空繊維として、多孔質ポリビニルデンフルオリドを形成する。軸方向通路は腔形成液体を含有する。第1の外側の同軸通路は、ポリマーおよび溶媒系の均一混合物を含有し、膜を形成し、次の外側の同軸通路は被覆液体を有し、最外の通路はクエンチ液体を含有する。好ましくは、腔、被覆およびクエンチ液体は、選択された割合で溶媒系成分を含有してよい(第1成分は存在しなくてもよい)。被覆および腔液体の組成は、膜表面上の孔の出現頻度および孔寸法を予

め決める。

それぞれの計量ポンプによってそれぞれの液体を押出ヘッドに送る。4つの成分は、個々に加熱され、熱的に絶縁された熱トランスミッターパイプに流れて送られる。押出ヘッドは多くの温度ゾーンを有する。腔液体、膜形成液(ドープ)および被覆液体は、ドープが成形される密にモニターされた温度ゾーンにおいて実質的に同じ温度にされる。クエンチ液体は、ドープが非平衡相一液相分離を行う冷却ゾーンに実質的に低い温度で導入され、2つの液の大きな界面領域の二連続的マトリックスを形成し、ここで、小さい界面領域の割合の相への結晶化が生じる前に、ポリマーの豊富な相が固形化する。

好ましくは、空気、ガスまたは蒸気(腔液体として役立つガスまたは蒸気ではない)は押出時に排除され、繊維には軸方向にストレスがかかり、5〜1000の係数で繊維を伸張し、従って、表面孔を長くする。

繊維は、クエンチ液体と顯著に異なった線速度でクエンチチューブを下って移動する。押出繊維は、クエンチ液体の平均速度よりも3〜4倍速い速度で移動する。平均速度から計算されるそのような速度差は、繊維がクエンチ液体の最大速度の約2倍の速度で移動することをも意味する。前記クエンチ液体の平均および最大速度は、繊維が存在しない場合の速度とされる。

中空繊維膜は、完全に形成された状態で押出ヘッドから出てくる。膜製造法において共通する後押出操作における膜からの溶媒系の除去を除いて、追加の形成処理は不要である。好ましい方法において、ポリマーを溶解しないが、ドープ溶媒と混合する適当な溶媒を用いて、出来上りの膜からポリマー用の溶媒系を除去する。特に好ましい方法において、温度80〜100℃の水を使用する。

腔形成液体は、広い範囲の物質、例えば、大豆油、および不活性ガス、例えば、窒素ガスから選択することができる。同様の物質を、被覆およびクエンチ液体として使用できる。水または他の液体を、クエンチ液体として使用してよい。腔形成材料、被覆液およびクエンチ液として使用できる他の物質は、次のものを要する:

- (a) ジオクチルフタレート、ならびに炭素数6またはそれ以上のアルコールの他のフタレートエステル、
- (b) ジエチレングリコール、
- (c) ジプロピレングリコール、
- (d) ジエチレングリコールおよびグリセロールトリアセート、
- (e) ジプロピレングリコールおよびグリセロールトリアセート、
- (f) ポリエチレングリコール、
- (g) ポリプロピレングリコール。

図面の簡単な説明

本発明を容易に理解できるように、西付図面を参照する。

図1aは、実施例1において製造された膜の表面の顕微鏡写真である。

図1bは、実施例1において製造された膜の断面の顕微鏡写真である。

図2aは、実施例2において製造された膜の表面の顕微鏡写真である。

図2bは、実施例2において製造された膜の断面の顕微鏡写真である。

図3は、本発明に従う押出ダイの概略図である。

図4は、本発明の1つの態様に従う押出ダイアセンブリの断面図である。

図5は、図4の押出ダイアセンブリの上部または溶融ダイ部分の拡大断面図である。

図6は、図4の押出ダイの下部またはクエンチチューブ部分の拡大断面図である。

図7は、図4の押出ダイアセンブリの溶融ダイ部分の放出ノズルの拡大断面図である。

図1aおよび図2aを参照すれば、膜の表面がレース材料に似ていることがわかる。ポリマーストランドは、レース付きハンカチなどにおけるように、ポリマー材料のブリッジにより、ある領域で一体に接合されている。

わかるように、ストランドは、ストランドとブリッジとの間の実質的に接続点で広がっていない。繊維の軸方向におけるストランドの配向は図1aにおい

特表平5-506883 (5)

て明白であり、ここでは、全てのストランドが軸方向にはほぼ平行に存在する。

図(単一の図)が図1bに存在する。

図3に概略的に示された押出ダイは、その上流末端で、3つの同心円状通路11、12および13を有する。軸方向通路11は腔流体14を運び、内側円形状通路12は、ポリビニリデンフルオライドおよび溶媒系の光学的に清澄な溶液(即ち、ドーブ)15を運び、外側円形状通路13は熱媒流体16を運ぶ。図3の太線は壁を示し、細線は種々の流体間の界面を示す。

押出ダイの上部分17は、密にモニターされる温度ゾーンである。ホットゾーン17内において、被覆材料は、形成された膜21上の被覆として残り、膜上に多孔質表面を与えるように膜21の表面を戻す。

ホットゾーン14の下に、円形状クエンチ流体通路19を包含する冷卻ゾーン18が存在する。クエンチ流体が一定速度でクエンチ通路19中をポンプ輸送され、冷媒およびクエンチ流体は大気へ解放されていない。クエンチ通路19の内壁は、クエンチ流体が通過する一連の開口20を有する。押出ダイを過ぎて、押出膜21を収容するコレクターがある。

本発明の1つの態様に従う押出ダイアセンブリ30が、図4〜7に示されており、ユニオン33によって一体にされた上流または溶融ダイ部分31および下流またはクエンチチューブダイ部分32からなる。

図5に拡大スケールで示されている溶融ダイ部分31は、膜形成ドーブを収容するための入口35および被覆流体を収容するための入口36を有する本体34を有する。本体は、中央穴37を有し、その上流末端に腔形成流体を収容するための軸方向通路39を有するクロージャプレート38が存在する。プレート38はボルト40によって本体34に固定されており、封止がOリング41によって供給されている。

本体34の中央穴37内に、プレート38から垂れ下がるノズル部材42が存在する。軸方向通路39は、ノズル部材42のテーパ状末端43中を通過するその下流末端で直径が減少している。ノズル部材42は、Oリング44によって

本体34中で封止されている。通路39は、図3の通路11に対応する。

ドーブ入口36は、ノズル42の外表面において形成された円形状チャンパー46と連絡したドーブディリバリー通路45につながっている。ドーブはチャンパー46から通路47に放出される。通路47は、ダイプレート50において形成されたくぼみ49とノズル42の外表面との間に規定されたテーパ状の円形状繊維形成チューブ48に存在する。

図5および7からわかるように、繊維形成チューブ48は、上部円錐状部分48aおよび下部円錐状部分48bを有する。上部部分48aは、下部部分48bよりも鋭角に対して大きい角度で傾いている。この例では、上部部分の傾き角度は軸から30°〜60°であり、下部部分の傾き角度は軸から1°〜10°である。好ましい態様において、ノズル42の上部部分での軸からの角度は44°であり、ダイプレート50の上部部分での軸からの角度は50°であり、ノズル42の下部部分での軸からの角度は3°であり、リングプレート50の下部部分での軸からの角度は5°である。テーパ状チューブ48は、3.8:1のネックダウン比(即ち、チューブ48の底での溶融ドーブの直径と、出来上りの繊維の直径との比)を与える。ネックダウン比は1.4:1〜10:1であってよい。

被覆流体入口36は、ダイプレート50および本体34の底におけるくぼみによって形成される円形状チャンパー52と連絡した被覆流体ディリバリー通路51につながっている。被覆流体はチャンパー52から通路53に放出される。ダイプレート50に形成された通路53は、リングプレート51とダイプレート50の底の間に形成された円形状チャンパー54に出ている。

リングプレート51はボルト55によって本体34に固定されている。Oリング56が、リングプレート51とダイプレート50と本体34との間を封止し、Oリング57がダイプレート50と本体34の間を封止する。リングプレート51のステム部分59の中央穴58は、腔流体によって中空形態で保持され、被覆流体で被覆される繊維を収容する。

図6に拡大スケールで示されているクエンチチューブ部分32は、本体部分6

0、およびそれにボルト62によって固定されているコネクタプレート61を有する。Oリング63が本体60とプレート61の間を封止する。本体60は、本体60において形成されたくぼみ66によって形成されたクエンチ流体チャンパー65につながるクエンチ流体入口64を有する。

くぼみ66内に、軸方向穴68を有するクエンチオイルディヒューザー67がある。通路69がチャンパー65を穴68に接続する。

Oリング70は本体60に対してディヒューザー67を封止し、Oリング71がコネクタプレート61に対してディヒューザー67を封止する。ディヒューザー67の穴68は、本体60の穴72に連絡しており、穴72は放出チューブ74の穴73に連絡している。

図7は、放出ノズル42の拡大図である。この例で、ノズル42は、チャンパー48内でニードル80を自己で中心あわせするように動く複数の突起81を有するニードル80であるように実装されている。

好ましい態様の説明

多孔質中空繊維の製造を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1

図4〜7に示す押出装置を使用して、中空繊維ポリビニリデンフルオライド膜を製造した。カイナール(Kynar)461(ポリビニリデンフルオライドの登録商標)30.0%、グリセロールトリアセテート30%、digol(ジニチレングリコールの省略名)39.9%および酸化防止剤としてのエタノックス(Ethanolox)330[1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルベンゼンの登録商標]0.1%からなる混合物を調製し、逐次的減圧下で220℃の温度に加熱しながら混合してドーブを形成した。保持タンク(図示せず)中でドーブをこの温度に保持しながら、入口35から押出機に導き入れた。ドーブの流量は20cc/分であり、押出温度は215℃であった。

入口29から入り、最終的にはノズル42のテーパ状末端43を通過する腔

形成流体(digol)を導入した。ドーブを繊維形成チューブ48から中央穴58に放出するので、ノズル42から放出される腔形成流体の役割は、形成される中空繊維において腔を保持することであった。腔形成流体の流量は6.0cc/分であった。

中空繊維が押し出されるので、グリセロールトリアセテート10%とdigol90%の混合物からなる被覆流体を通路53から放出し、それが中央穴に入るときに、形成中空繊維を被覆した。被覆流体の流量は15cc/分であった。

腔形成流体および被覆流体の両方はドーブと本質的に同じ温度であった。形成された中空繊維は押出機の中央穴を通過し、digolがクエンチ流体として使用される図6に示すクエンチ領域に至った。digolの温度は約67℃であり、800cc/分の流量で導入された。

中空繊維を60m/分の引出速度で押出機から放出した。押し出されたドーブの速度は5.8mm/分であるので、繊維の実際の伸び率が伸び率は10.3であった。

出来上りの繊維は、0.3μmの孔径および100kPaの圧力で141ml/分/mの透過性を有していた。膜は、レース状構造を有しており、ストランドの配向は明白であった。これら形態は、図1aおよび図1bに明確に見られる。

実施例2

カイナール461を35%およびエタノックス330を0.1%、GTA30%およびdigol34.9%に225℃で溶解した。これを、実施例1の押出機において第2流れとして215℃で押し出した。第1および第2の流れはdigolであったが、第3の流れは50/50のGTA/digolであった。0.21μmの平均孔径を有する繊維を60m/分で製造した。

実施例3

カイナール46111.75%、ソレフ(Solef)1015(ポリビニリデンフルオライドの登録商標)11.75%、グリセロールトリアセテート30%、

digol 46.4%およびエタノックス330 0.1%からなるドーブを実施例1の押出機において第2の流れとして220℃で押し出した。流量は23cc/分であった。

絞流およびクエンチ流はdigolであり、これら流れの流量はそれぞれ5.5cc/分および300cc/分であった。被覆液はグリセロールトリアセートとdigolの50/50混合物であった。被覆液の流量は8cc/分であった。クエンチ液の温度は30℃であった。

繊維を押出機から60m/分で引き出した。押し出されたドーブの速度が6.7m/分であったので、繊維の実際の伸張が生じ、延伸比は9であった。

出来上りの繊維は、0.29μmの孔寸法および100kPaの圧力で170ml/分/mの水透過性を有していた。繊維の外径は0.35mmであり、その外径厚は0.65mmであった。

実施例4

実施例3と同様の、ドーブおよび他の液体の組成を使用するが、ドーブ流量および絞流速度を1/3減少させる、即ち、それぞれ15.33および3.67ml/分にし、それに伴って絞流速度を40m/分に減少させ、同様の延伸比および繊維寸法を保持した。得られた繊維は、0.24μmの平均孔寸法および100kPaで135ml/分/mの水透過性を有していた。実施例3に比較して膜の性質が変化していることは、押し出されたドーブの流量に比較して被覆液およびクエンチ液流量が高いことに原因しているであろう。

実施例5

実施例3と同様のドーブ、絞およびクエンチ液を使用した。しかし、被覆液は、digol/GTAの60/40混合物に代えた。他の操作条件は、実施例3と本質的に同様であった。得られた繊維は、0.37μmの平均孔寸法および100kPaで262ml/分/mの水透過性を有していた。実施例3に比較して膜の性質が変化していることは、被覆液混合物の異なる組成に原因しているであろう。

実施例6

ドーブ、絞および被覆液の温度を210℃に低下させることが唯一の変更である以外は実施例5を繰り返した。得られた繊維は、0.30μmの平均孔寸法および100kPaで183ml/分/mの水透過性を有していた。

実施例7

カイナ-461 12.5%、ソレフ1015 12.5%、GTA30%、digol 44.9%および酸化防止剤(エタノックス330) 0.1%からなる被覆液(ドーブ)を220℃で調製した。これを用いて、前記各実施例で使用した装置において第2の流れとして220℃で押し出した。第1(絞)および第4(クエンチ)の流れはdigolであり、第3(被覆)の流れはdigol/GTAの57/43混合物からなっていた。絞および被覆液はドーブ流れと実質的に同様の温度であったが、クエンチ流れの温度は28℃であった。ドーブ、絞、被覆およびクエンチ流れの流量は、それぞれ23、7、10および500ml/分であった。

繊維を60m/分で製造した。得られた繊維は、0.28μmの平均孔寸法および100kPaで160ml/分/mの水透過性を有していた。

実施例8

カイナ-461 30.0%、GTA30%、digol 39.9%および酸化防止剤0.1%からなる被覆液(ドーブ)を210℃で調製した。これを用いて、前記各実施例で使用した装置において210℃で押し出した。digolを絞およびクエンチ流れに使用し、digol/GTAの57/43混合物を被覆液に使用した。絞および被覆液はドーブ流れと実質的に同様の温度であったが、クエンチ流れの温度は60℃であった。ドーブ、絞、被覆およびクエンチ流れの流量は、それぞれ20、6、15および700ml/分であった。

押し出しドーブ速度5.8m/分、繊維を60m/分で製造した。延伸比は10.3であった。得られた繊維は、0.51μmの平均孔寸法および100kPaで306ml/分/mの水透過性を有していた。大きな孔寸法は、前記各実施例で使用したよりも高いクエンチ温度に大きく原因しているであろう。

実施例1～8における膜押出の条件を表1に示す。実施例1の手順に従った追加的な実施例9、10および11を行ったが、これらも表1に示す。

本発明の範囲および思想から逸脱することなく、方法工程および組成の詳細について種々の変更を行うことが可能である。例えば、中空繊維膜を製造する方法におけるPVdFホモポリマーの使用を本明細書において主として記載したが、PVdFコポリマーあるいは適当なポリマーとの混合物を使用できること、ならびに平坦シート膜の形成のために本方法を使用できることは明白である。

表 1

実施例番号	ドーブ組成				絞の流れの組成				温度(℃)
	PVdF (%)	yy7 (%)	GTA (%)	DIGOL (%)	絞 (%)	被覆 (%)	クエンチ (%)	ドーブ押出 (%)	
1	30.0	—	30	35.9	DIGOL	90 DIGOL 10 GTA	DIGOL	215	47
2	35.0	—	30	34.9	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	220	30
3	11.75	11.75	30	46.4	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	220	30
4	11.75	11.75	30	46.4	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	220	30
5	11.75	11.75	30	46.4	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	220	30
6	11.75	11.75	30	46.4	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	210	28
7	12.5	12.5	30	44.9	DIGOL	57 DIGOL 43 GTA	DIGOL	220	28
8	30.0	—	30	39.9	DIGOL	57 DIGOL 43 GTA	DIGOL	210	50
9	11.25	11.25	30	47.4	DIGOL	57 DIGOL 43 GTA	DIGOL	220	30
10	11.25	11.25	30	47.4	DIGOL	50 DIGOL 50 GTA	DIGOL	220	29
11	11.25	11.25	30	47.4	DIGOL	70 DIGOL 30 GTA	DIGOL	220	30

表 1 (続 き)

実施例番号	流量(cc/分)				引取速度(m/分)	平均孔寸法	水透過性 ^a	酸化防止剤 330 (%)
	ドーブ	絞	被覆	クエンチ				
1	20	6	15	800	60	0.3	141	0.1
2	15	6	11	800	60	0.27	76	0.1
3	23	5.5	8	300	60	0.29	170	0.1
4	15.33	3.66	8	300	40	0.24	135	0.1
5	23	5.5	8	300	60	0.37	262	0.1
6	23	5.5	8	300	60	0.30	183	0.1
7	23	7	10	500	60	0.28	160	0.1
8	20	6	15	700	60	0.51	306	0.1
9	23	5.5	8	300	60	0.38	198	0.1
10	23	5.5	15	500	60	0.25	82	0.1
11	22	5.5	15	500	60	0.29	141	0.1

注) a: 水透過性の単位はml/分/m (100kPa) である。



Fig. 1a.

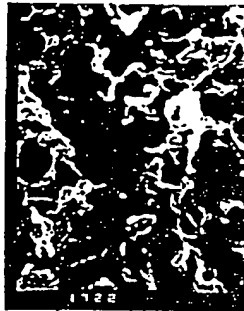


Fig. 1b.

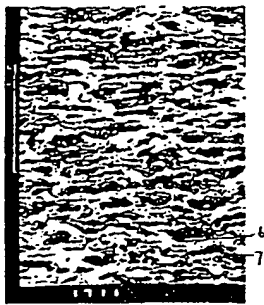


Fig. 2a.



Fig. 2b.

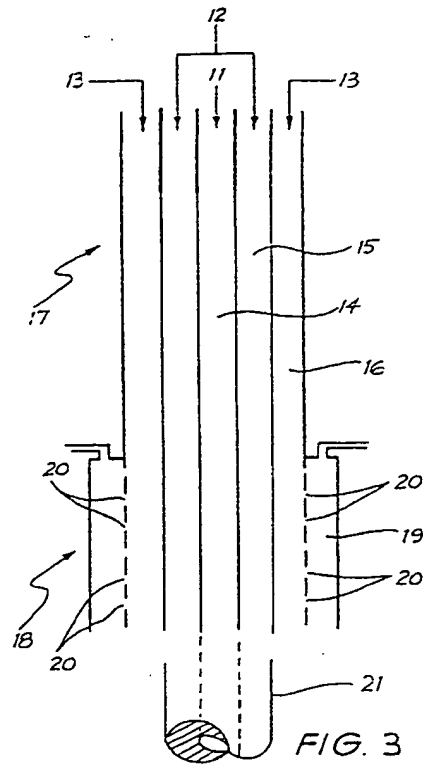


FIG. 3

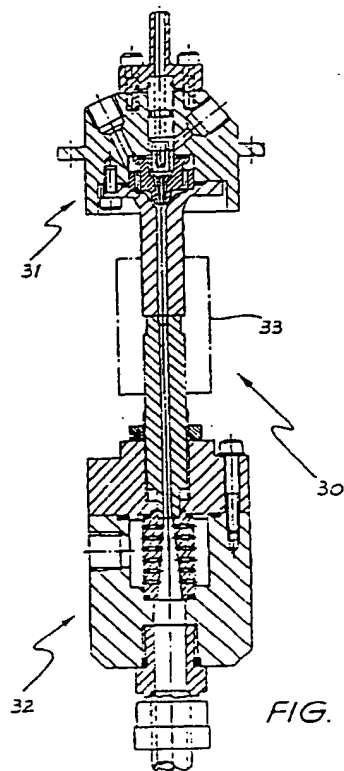


FIG. 4

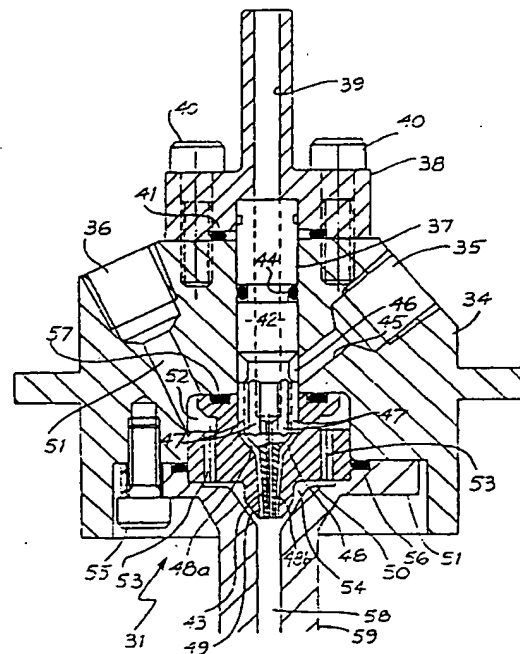
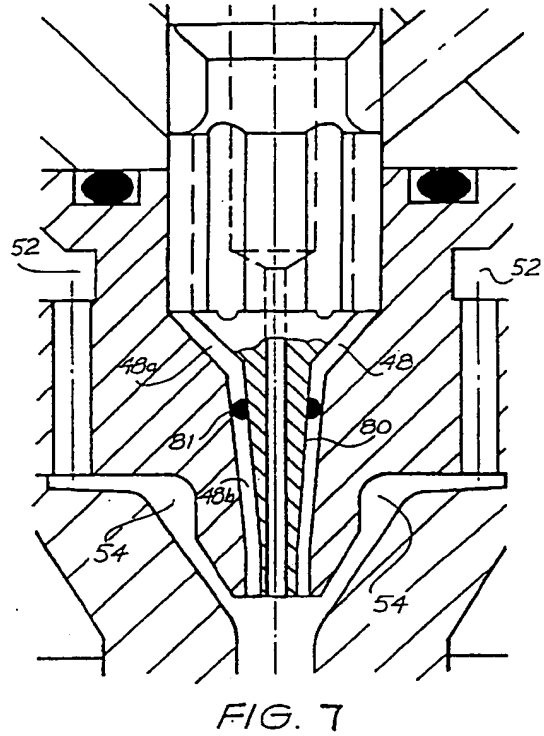
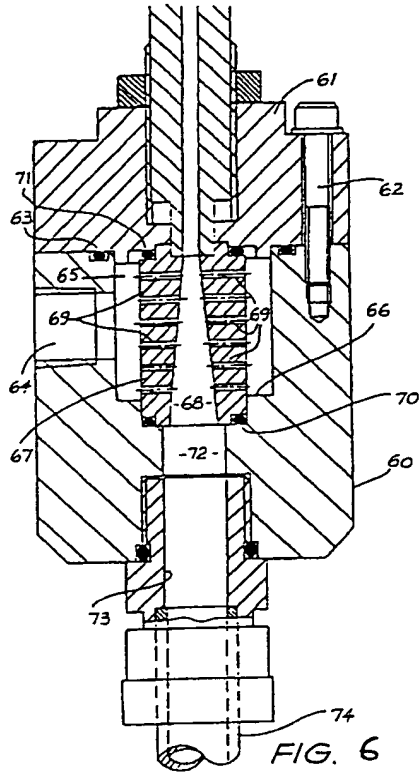


FIG. 5



要 約

ポリビニルデンフルオリド、ならびにポリビニルデンフルオリドに対して溶溶媒である第1成分およびポリビニルデンフルオリドに対して非溶媒である第2成分を初めに混合せざる溶媒系を含んだる混合物を加熱することによって、多孔質ポリマー材料を製造する。なお、高温でポリビニルデンフルオリドは溶媒系に溶解し、先づきの適当な溶媒を与える。次いで、溶媒を急速に冷却し、非溶媒相一級分離を生じさせ、連続的なポリマーの豊富な相および連続的なポリマーの乏しい相を形成する。これら2つの相は、大きな界面領域を有する二連続的マトリックスの形態で相互に混ざり合い、冷却は、ポリマーの豊富な相が固形化するまで続け、固形ポリマー材料から、ポリマーの乏しい相を除去する。このようにして製造された多孔質材料は、それぞれのストランドに於て間隔を置いた複数の位置に一体に接続された複数のポリマーストランドからなるレース状またはフィラメント状構造を有することを特徴とする。

四 願 調 查 報 告

International Data, vol. 20 No. 10, 1970/71, 15, 2001

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications symant apply, indicate all)
 According to International Patent Classification (IPC) or to Dutch national classification and IPC

Int. Cl.³ COM 6/28, BOLD 71/34, 47/30

II. FIELD SEARCHED

Bureau Documentation searched **F**

Classification system **I** Classification Symbol

IPC COM 6/28, BOLD 71/34, 47/30

Documentation searched under two distinct designations
 to the extent that such documents are included in the fields searched **0**

Int. IPC as above: Australian Classification 47.75A6, 47.75A0

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Classification of Document	IPC Classification	Where appropriate, the relevant passage	Reference to Class No. 15
F.1	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 14, 16-24, 25-34, 40-47	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.1	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.3	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.4	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.5	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.6	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.7	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.8	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
A.9	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	(1-34)
F.2	NO. 8, 9/20/60 (PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.00). See claim 1-6, 8, 17-19, 22-31, 29-34	NO. 8, 9/20/60	(PROCE LOUVEUR) 17 May 1960 (17.45.	

International Patent Application No. PCV/81 01/00198

III. RESPONSES CHECKED TO BE RELEASED CONTAINED FROM THE SECOND SHEET

Category	Classification of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Indication as to Class No.
A	CA, 117090 (BOLDOCK, R D et al) 3 July 1984 (Cl. 07.04). See claim 1, 2 and page 3 line 7 - page 5 line 25	(1-24)
A	EP, A, 130072 (BROADBENT) 30 August 1989 (Cl. 09.09). See claim 7 and page 3 lines 21-23	(1-24)

From PCT/81/0198 (entry sheet) (January 1993)

International Patent Application No. PCV/81 01/00198

IV. FURTHER INFORMATION CONTAINED FROM THE SECOND SHEET

V. (1) OBSERVATIONS WERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND DISCLOSEABLE
This International search report has not been established in respect of certain claims under article 17(2)(a) for the following reasons:
1. (2) Class numbers Because they relate to subject matter not permitted to be examined by this authority, namely:
2. (3) Class numbers Because they relate to parts of the International Application that do comply with the provisions of the Convention to such an extent that an meaningful International search can be carried out, notwithstanding:
3. (4) Class numbers Because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 4.4 (b):
VI. (1) OBSERVATIONS WERE MADE UNDER SECTION 2
The International Searching Authority found multiple inventions in this International Application as follows:
1. (1) As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers all searchable claims of the International Application.
2. (1) As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International search report covers only those claims of the International Application for which fees were paid, specifically claims:
3. (1) No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first disclosed in the claims; it is covered by claim numbers:
4. (1) As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.
Search on Prior Art
(1) The additional search fees were accompanied by applicant's protest.
(1) No protest accompanied the payment of additional search fees.

From PCT/81/0198 (supplemental sheet (1)) (January 1993)

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON
INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/81 01/00198**

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report	Patent Family Members			
NO, A, 90/05006	AU 45227/89	AU 46227/89	BR 8907137	
	BR 8907138	CA 2002798	CA 2002799	
	CH 1043616	CH 1049108	DE 1664790	
	DE 1664790	EP 4086808	EP 4232499	
	NO 902026	NO 902027	NO 9005001	
NO, A, 90/05007	AU 46227/89	AU 45227/89	BR 8907137	
	BR 8907138	CA 2002798	CA 2002799	
	CH 1043616	CH 1049108	DE 1664790	
	DE 1664790	EP 4086808	EP 4232499	
	NO 902026	NO 902027	NO 9005001	
AU 21464/88	BR 8804719	EP 309134	JP 1101340	
	US 4887881	ZA 8804924		
AU 85160/82	BR 8203129	CA 1182960	DE 2873782	
	EP 49516	FI 872261	IL 66129	
	JP 58007432	NO 872158	US 4434116	
	ZA 8204503			
EP 378441	US 5022890			
AU 18945/88	EP 299762	GB 8716618	JP 2041316	
	ZA 8805140			
AU 50574/93	DE 3923128	EP 407900	JP 3114517	
EP 330072	IT 1216457	JP 2006831		
CA 1170010				

END OF ANNEX

第1頁の続き

⑨Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

C 08 J 9/28

CEW

7148-4F

⑩発明者	リー、マシュー・ブライアン	オーストラリア 2147 ニュー・サウス・ウェールズ、セブン・ヒルズ、エイズ・アベニュー 35番
⑪発明者	グラント、リチャード・デイヴィッド	オーストラリア 2066 ニュー・サウス・ウェールズ、レイン・コープ、モーブレイ・ストリート 28/500番
⑫発明者	ストリートン、ロバート・ジョン・ウィリアム	オーストラリア 2756 ニュー・サウス・ウェールズ、サウス・ウインザー、ドラモンド・ストリート 31番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.